

**Beiträge zum
Reaktionsvermögen von Graphit**

Kurt Kirmreuther



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555227_0069

Beiträge zum Reaktionsvermögen von Graphit

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Kurt Kirmreuther

Berlin

Oktober 1958

Protokoll der mündlichen Prüfung

Prüfungsausschuss

am

Tag der mündlichen Prüfung

in

der Fakultät für

an

der Universität

in



am

an

der Fakultät für

an

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab
Tag der mündlichen Prüfung: 26. 11. 1958

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt. Mein besonderer Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. - M. Schwab,
auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Aufnahmetechnik	3
a) Debye-Scherrer-Methode	3
b) Technik der Rückstrahlaufnahmen	3
III. Untersuchung von Graphit und von karburiertem Graphit	5
IV. Einlagerung von Benzol in Graphit und Versuch einer Einlagerung von Benzol in feinkörnige und grobkörnige Aktivkohle	14
V. Chlorierung von Graphit	16
VI. Darstellung von Chlorgraphit durch Chlorierung von Bromgraphit ..	19
VII. Darstellung von Chlorgraphit mittels FeCl_3 -Graphit	21
VIII. Darstellung von Chlorgraphit unter Verwendung von Eisendraht als Katalysator	25
IX. Darstellung von Chlorgraphit in Gegenwart von FeCl_3	27
X. Zusammenfassung	29
Literaturverzeichnis	30

I. Einleitung

Seit dem klassischen Versuch Max v. Laue's im Jahre 1912 hat die Untersuchung der Materie, wie auch deren technische Prüfung mit Röntgenstrahlen immer mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Die Auswertung von Röntgen-Interferenz-Diagrammen und die Deutung der dadurch erhaltenen Ergebnisse sind heute bereits allgemein verwendete Methoden der Grundlagen- und Zweckforschung. Ausgezeichnet sind diese Verfahrensarten durch die ausserordentliche Breite des Anwendungsgebietes, wie auch durch die grosse Genauigkeit und Unmittelbarkeit der damit erzielten Ergebnisse.

Die Methode, durch Auswertung von Röntgeninterferenz-Erscheinungen Aufschluss über den strukturellen Aufbau der Materie zu erhalten, fand sehr bald Eingang in das Gebiet der eigentlichen Kristallkunde und in Spezialgebiete der Physik und Chemie. Die Reaktionskinetik mancher Katalysatoren konnte erst nach Aufklärung ihrer Kristallstruktur befriedigend erklärt werden. Und weiter vermögen Röntgendiagramme nicht nur Aufschluss über die Struktur eines Raumgitters zu geben, sondern auch über das Vorhandensein von Verbindungen oder Mischkristallen.

Durch die zahlreichen Forschungsergebnisse der letzten beiden Jahrzehnte ist der kristallisierte Zustand der Materie eigentlich erst in grösserem Umfang erkannt worden. Hierfür waren zwei Tatsachen von ausschlaggebender Bedeutung: Erstens die Feststellung, dass der Kristall die normale Erscheinungsform der festen Körper darstellt und zweitens der Befund, dass zahlreiche chemische Verbindungen, sowohl anorganischer als auch organischer Natur, nur in kristallisierter Form existent sind.

Diese beiden Ergebnisse verdanken wir allein den röntgenanalytischen Untersuchungsmethoden der Kristallformen. Damit bildet die Feinstrukturuntersuchung der Materie mit Röntgenstrahlen einen Hauptfaktor innerhalb der Forschungsmethoden auf den Gebieten der Gitterphysik und der Kristallchemie, deren Aufgabe ja letzten Endes darin besteht, die oft sehr komplizierten Zusammenhänge zwischen dem atomaren bzw. molekularen Aufbau der Stoffe, sowie deren chemisch-physikalischen Eigenschaften und Verhaltensweisen aufzudecken.

Neben der Untersuchung metallischer Verbindungen, vor allem der Metall-Legierungen, scheinen neuerdings röntgenographische Untersuchungsmethoden auf dem weiten Gebiet sogenannter Salzlegierungen und homöopolarer Verbindungen Anwendung zu finden. Gerade hier werden noch zahlreiche Probleme, die einer befriedigenden Erklärung harren, gelöst werden können. Vor allem dürfte für manche Verbindungen, die häufig nur aus thermisch-analytischen Daten heraus vermutet wurden, deren tatsächliche Existenz allein auf röntgenanalytischen

Wegen eindeutig nachgewiesen und die Art ihrer Bindung bestimmt werden. Einschränkend muss allerdings vermerkt werden, dass derartige Existenznachweise selbst mit den heute sehr vervollkommenen feinstrukturellen Untersuchungsmethoden nur unter ziemlichen Schwierigkeiten, besonders für hygroskopische Substanzen zu erbringen sind. In vorliegender Arbeit wird ein Problem dieser Art behandelt werden.

Bei Behandlung von Graphit mit Fluor und Brom haben HOFMANN (Lit. 1) u. RÜDORFF (Lit. 2) eine Aufweitung des Gitters in Richtung der c-Achse gefunden und mit Hilfe von Feinstrukturuntersuchungen den neuen Netzebenenabstand bestimmt. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Einwirkung von Kohlenwasserstoffen auf den Netzebenenabstand des Graphits und mit der Einwirkung von Chlor auf Graphit. Zuvor wird eine genaue Messung der Gitterkonstante mit Hilfe der Seemann-Bohlin-Methode beschrieben.

Da bereits aus der inzwischen veröffentlichten Literatur von R. JUZA (Lit. 27) hervorgeht, was auch mittlerweile durch eigene Messungen bestätigt wurde, dass nämlich Chlor nicht ohne weiteres bei höheren Temperaturen in durch röntgenographische Untersuchungsmethoden messbarer Weise auf Graphit einwirkt, wurde FeCl_3 als Katalysator verwandt und einige Umsetzungen mit Bromgraphit ausgeführt. Als Ausgangsmaterial wurde Pressgraphit verwendet, der uns liebenswürdigerweise von der Graphitwerk Kropfmühl A. -G. zur Verfügung gestellt worden war. Infolge der feinen Verteilung des Graphits wurden zusammenhängende Linien erzielt, die es uns ermöglichten, die Netzebenen des Graphits tatsächlich zu indizieren. Diese Indizierung war während vieler Jahre umstritten und konnte in der von HASSEL u. MARK (Lit. 3) angegebenen Weise eines orthohexagonalen Elementarkörpers angegeben werden. Hierbei darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Indizierung von Graphit insofern Schwierigkeiten bereitet, als nach LIPSON u. STOKES (Lit. 5) dem normalen Graphitgitter eine rhomboedrische Gitterform bis zu etwa 20% je nach Vorkommen beigemengt sein kann; dann gestaltet die grosse Anzahl von Linien die Auswertung schwierig und unübersichtlich. Aus diesem Grunde wird in der Literatur meistens nur die Indizierung der Basisreflexe angegeben.

II. Aufnahmetechnik

a) Debye-Scherrer-Methode.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden für die Debye-Scherrer-Aufnahmen Pulverpräparate hergestellt und für die Rückstrahlaufnahmen ganz kleine Blockstückchen aus Graphit. Die Pulverpräparate wurden in einer Reibschale fein pulverisiert und nach sorgfältigem und gutem Stopfen in Mark-Kapillaren von 0,5 mm Durchmesser eingeschlossen. Die Präparate für die Rückstrahlaufnahmen bildeten kleine rechteckige, 4 mm² grosse und 1 mm dicke Stücke aus Graphit, die in geeigneter Weise im Zusatzgerät für symmetrische Rückstrahlaufnahmen zur Zylinderkammer des Kristalloflex II angebracht wurden. Hierbei war besonders darauf zu achten, dass der Mittelpunkt des zu untersuchenden Stückes mit der Innenfläche der Zylinderkammer eine Ebene bildet, da andernfalls durch den vergrösserten oder verkleinerten Kammerdurchmesser sich Ungenauigkeiten in den Linienabständen ergeben hätten. Eine genaue Beschreibung der Rückstrahlaufnahmen wird weiter unten erfolgen.

Die Aufnahmen selbst erfolgten im Siemens-Feinstrukturgerät Kristalloflex II mit Eisen K_{α} -Strahlung. Cr-Strahlung wurde nur ab und zu zum Vergleich verwendet, wobei die gefundenen Werte dann stets auf Fe-K- α -Strahlung umgerechnet wurden. Wegen der zu erwartenden grossen Anzahl der Linien wurde die Fe- K_{β} -Strahlung mit einem Mangan-Filter ausgefiltert.

Da die Röntgenröhre des Kristalloflex II einen von der Kammer aus gesehenen strichförmigen Brennfleck besitzt, entstehen bei der gewöhnlichen Aufnahmetechnik besenartige Verbreiterungen der Interferenzen ausserhalb der Äquatorzone. (Lit. 6) Um dies zu verhindern, wurde die Stäbchenachse mit der Kammerachse senkrecht zum Brennfleck gestellt und Eintritts- und Austrittsblenden von 1 und $\frac{1}{2}$ mm verwendet.

Als Aufnahmekammern wurden solche mit einem inneren Zylinderdurchmesser von 57,3 mm verwendet, so dass die Ringdurchmesser der Aufnahmen in Millimetern zahlengleich den Ablenkungswinkeln in Graden entnommen werden können. Die Präparate wurden während der Aufnahme über einen Antriebsmechanismus mit Synchronmotor kontinuierlich gedreht.

Die Belichtungszeit betrug beim Kristalloflex II $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 45 kV Röhrenspannung und 14 mA Röhrenstrom. Als Filmmaterial wurden Perutz-S Röntgenfilme benutzt, die sich für die vorliegenden Untersuchungen am besten eigneten.

b) Technik der Rückstrahlaufnahmen.

Um eine Beschädigung der zu untersuchenden Proben zu vermeiden, bedient man sich der Rückstrahlaufnahmen, die auf dem Prinzip der divergierenden und

konvergierenden Röntgenstrahlbündel beruhen und in der Röntgentechnik als Seemann-Bohlin-Verfahren (7) bezeichnet werden. Einen Sonderfall dieses Prinzips bildet die symmetrisch focussierende Kammer, die wegen der Übersichtlichkeit in der Technik grosse Bedeutung erlangt hat. Der einfallende Röntgenstrahl fällt durch ein Loch im Film in die Kammer ein, durchquert die Kammer und wird auf der Rückseite der Kammer von dem flachen Präparat reflektiert und auf den, den Innenraum der Kammer umfassenden Film zurückgeworfen. Die beiden Abbildungen 1 und 2 mögen dies näher veranschaulichen.

Die Abb. 3 gibt einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten der Einlage des Films in die Zylinderkammer. Die Einlage des Films bei Debye-Scherrer-Aufnahmen erfolgt in der von Bradley-Jay angegebenen Weise nach Abb. 3a, die Einlage des Films bei Rückstrahlaufnahmen nach van Arkel (Abb. 3b), die Anordnung der Abb. 3c stellt eine sogenannte Straumanis-Aufnahme dar zur genauesten Ausmessung von Gitterkonstanten.

Die Abb. 4 zeigt, dass mit Rückstrahlaufnahmen nur die Interferenzen grosser Einfallswinkel erhalten werden können, also nur Θ -Winkel $\geq 45^\circ$. Das Präparat befindet sich jetzt bei D. Dabei ist aber zu beachten, dass bei $\Theta = 45^\circ$ streifender Einfall auf den Film erfolgt, also scharfe Linien nicht erhalten werden können. Ausmessbare Werte ergeben sich erst von grösseren Winkeln an, die genauesten Werte aber sind solche mit grossem Θ in der Nähe von 90° .

Es ist hierbei zu erwähnen, dass gute Aufnahmen mit scharfen Linien nur erhalten werden können, wenn die Oberfläche des Präparates eben ist, da bei rauher Oberfläche nur einzelne Teile zur Reflexion beitragen können und die Interferenzen ziemlich unscharf werden. Infolge der grossen Reflexionsfläche zeichnen sich Rückstrahlaufnahmen durch eine kurze Belichtungsdauer besonders aus, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von Bedeutung ist.

Zur Kontrolle und um die Rückstrahlaufnahmen mit den Debye-Scherrer-Aufnahmen zu vergleichen, wurden aus den durch Rückstrahlaufnahmen gemessenen Linienabständen die Inzidenz-Winkel gemäss Abb. 4 berechnet.

Das an der Peripherie aufgesetzte Präparat wirkt so, als ob der Durchmesser der Kammer doppelt so gross wäre, wodurch eine doppelt so grosse Genauigkeit erreicht wird. Aus der Abb. 4 wie auch aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die korrespondierenden Linienabstände der Rückstrahlaufnahmen mit den Inzidenzwinkeln zusammenhängen:

Man halbiert den Ringdurchmesser und erhält den Linienabstand, den das Präparat ergeben würde, wenn es sich wie bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme im Mittelpunkt der Kammer befände und der Film in der van-Arkel'schen Anordnung eingelegt wäre. Da der Film, wie aus der Abb. 4 ersichtlich, um 180° verdreht

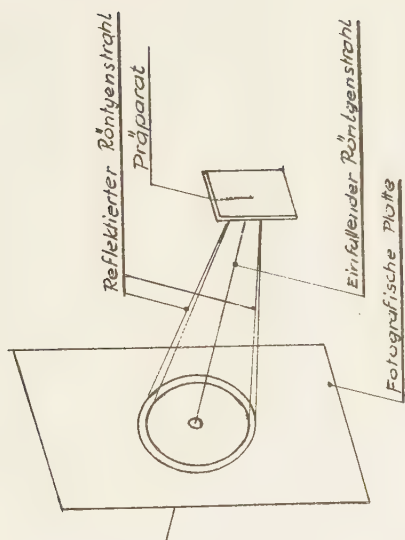


Abb. 2

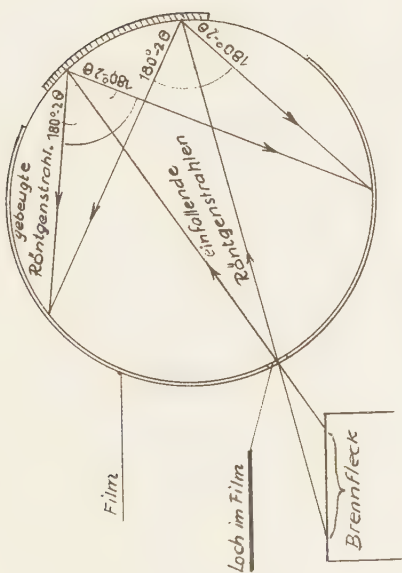


Abb. 1

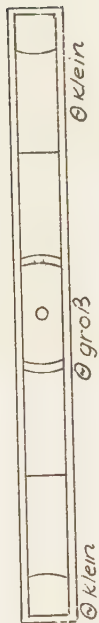
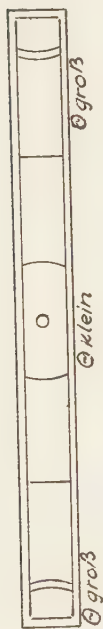
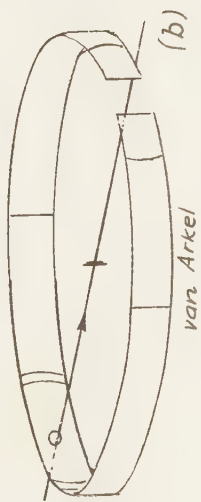
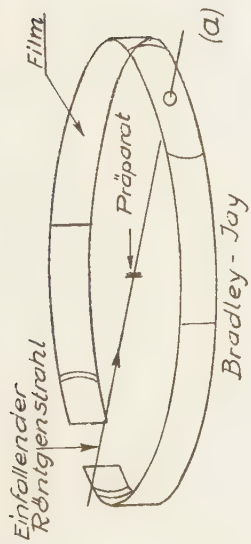


Abb. 3

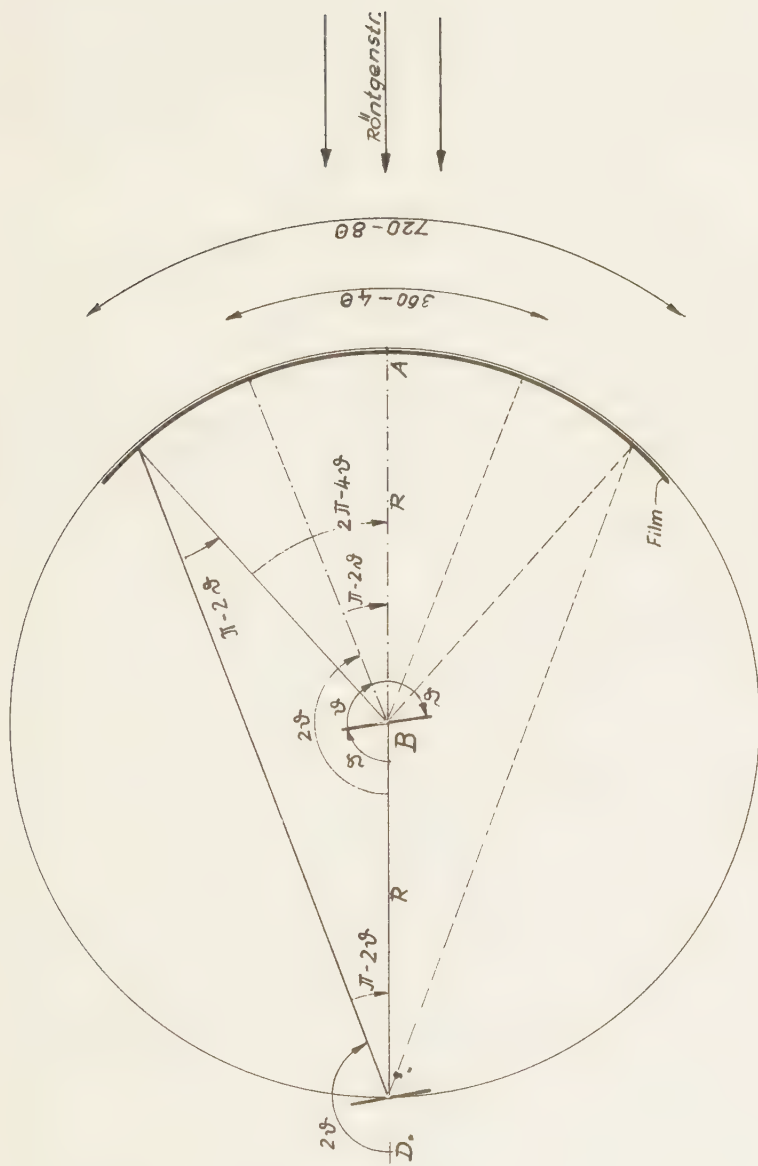


Abb 4 Graphische Darstellung zur Berechnung der Inzidenz-Winkel nach RZ

eingelegt ist, gelangt man zu dem Ringdurchmesser, den man aus einer Debye-Scherrer-Aufnahme erhalten würde, indem man diesen Wert von 180 subtrahiert. Nochmalige Division dieses Wertes durch 2 ergibt den Inzidenzwinkel.

Es ist bekannt, dass Änderungen in der Zelldimension am leichtesten bei Reflexionslinien hoher Ordnungszahl gemessen werden können, da diese die grösste Lageänderung erfahren. Dies erkennt man, wenn man die Bragg'sche Gleichung differenziert:

$$2 d \sin \Theta = n \cdot \lambda$$

$$2 d \cdot \cos \Theta \delta \Theta + 2 \delta d \cdot \sin \Theta = 0$$

$$\delta \Theta = -\left(\frac{\delta d}{d}\right) \cdot \tan \Theta$$

Wenn sich Θ also 90° nähert, wenn also der Ablenkungswinkel gegen 180° konvergiert, ändert sich Θ sehr schnell mit sich änderndem d . Aus diesem Grunde sind Linien mit hohem Abbeugungswinkel am meisten geeignet um Gitterkonstanten und Zelldimensionen genau zu bestimmen. Es ist heute auf diese Art möglich, Gitterkonstanten mit der Genauigkeit einiger $1/1000$ [Å] zu messen (Lit. 8).

III. Untersuchung von Graphit und von karburiertem Graphit

Graphit kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem und hat die Raumgruppe D_{6h}^4

Die Gitterkonstanten sind in orthohexagonaler Darstellung:

$$a = 4.252 \text{ [Å]}$$

$$b = 2.455 \text{ [Å]}$$

$$c = 6.695 \text{ [Å]}$$

Es befinden sich 8 Atome in der Elementarzelle.

Nach Landolt-Börnstein, Band I, 4. Teil, besitzt Graphit den Typ A 9 mit den Gitterabständen

$$a = 2.46 \text{ [Å]}$$

$$c = 6.7 \text{ [Å]}$$

$$c/a = 2.76$$

In der Elementarzelle befinden sich 4 Atome.

Die Abb. 5 (s. Tafel 1) zeigt eine Debye-Scherrer-Aufnahme von Graphit, die Abb. 6 eine solche von karburiertem Graphit. Unter karburiertem Graphit versteht man Graphit, der bei erhöhter Temperatur mit Kohlenwasserstoffen behandelt worden ist. Im vorliegenden Falle wurde der Graphit einer 24stündigen Behandlung bei ca. 700°C mit Leuchtgas unterworfen.

In den Tabellen 1 und 2 sind in der ersten Spalte die Nummern der Linien angegeben, in der 2. Spalte die Intensitäten und in der 3. Spalte die Ringdurchmesser der Linien.

Tabelle 1

Reihenfolge der Linien	Int. ⁺⁾ geschätzt	Ringdurchmesser in mm = ϕ	Inzid. Winkel Θ	Netzebene	
				orthohex.	rhomboedrisch
1	s. st.	33.5	16.75	(002)	
2	m.	53.8	26.90	(200)	
3	m.	55.4	27.70		(101)
4	st.	56.8	28.40	(111)	
5	m.	58.8	29.40		(102)
6	s. s.	65.0	32.50	(202)	
7	st.	70.4	35.20	(004)	
8	s. s.	77.5	38.75	(113)	
9	s. st.	103.5	51.75	(020)	
10	s. st.	113.7	56.85	(022)	
11	s.	119.6	59.80	(006)	
12	s.	133.5	66.75	(401)	
13	s. st.	154.2	77.10	(206)	

⁺⁾ s. st. = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,
s. s. = sehr schwach

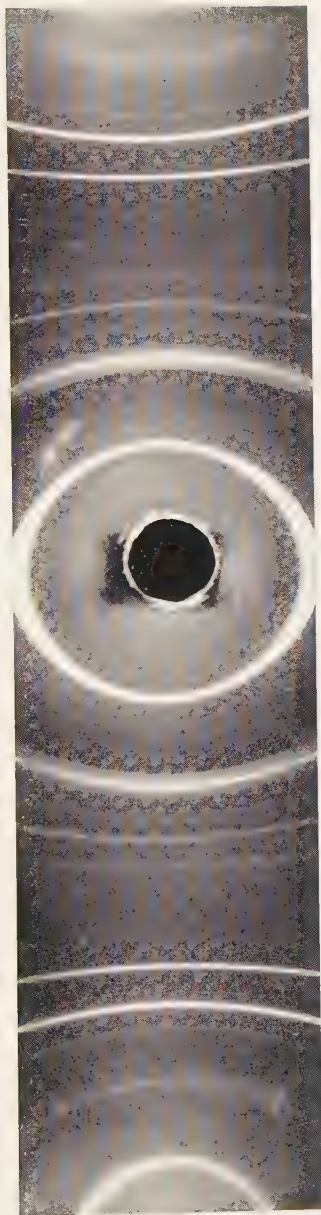


Abb. 5

Tabelle 2

Reihenfolge der Linien	Int. ⁺⁾ geschätzt	Ringdurchmesser in mm = $\varnothing$	Inzid. Winkel Θ	Netzebene	
				orthohex.	rhomboedrisch
1	s. st.	33.5	16.75	(002)	
2	st.	53.7	26.85	(200)	
3	st.	55.3	27.65		(101)
4	s. st.	56.8	28.40	(111)	
5	st.	58.8	29.40		(102)
6	m.	64.9	32.45	(202)	
7	s. st.	70.4	35.20	(004)	
8	m.	77.6	38.80	(113)	
9	s. st.	103.6	51.80	(020)	
10	s. st.	113.8	56.90	(022)	
11	m.	119.9	59.95	(006)	
12	m.	133.6	66.80	(401)	
13	s. st.	154.4	77.20	(206)	

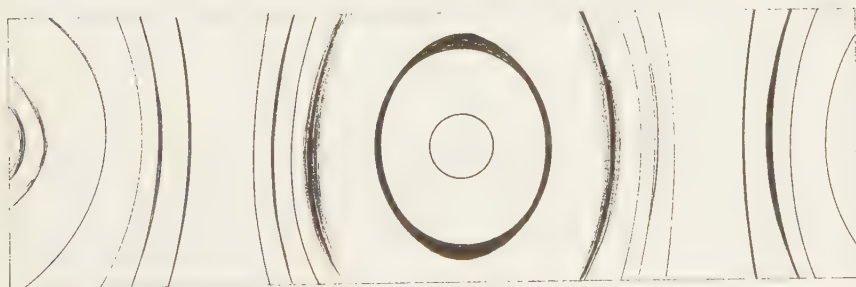


Abb. 6 Karbierter Graphit

Die 4. Spalte enthält die Inzidenzwinkel und in der 5. Spalte befindet sich dann die orthohexagonale Indizierung der zu den Inzidenzwinkeln gehörenden Netzebenen. Wie ein Vergleich zwischen den Tabellen 1 und 2 zeigt, besteht zwischen gewöhnlichem und karburiertem Graphit kein Unterschied. Die Ringdurchmesser der Debye-Scherrer Aufnahmen sind die gleichen, also auch die Reflexionswinkel und die zu diesen gehörenden Netzebenenabstände. Die nächsten beiden Aufnahmen 7 und 8 zeigen dieselben Substanzen, unbehandelten

und karburierten Graphit, die mit Hilfe der Rückstrahlmethode aufgenommen worden sind. Auch hierbei sind die einander entsprechenden Liniendurchmesser gleich, wie man aus den dazugehörigen Tabellen 3 und 4 ersieht. (Die gleichen Tabellen zeigen ausserdem, wie man aus den Abständen zusammengehöriger Linien bei Rückstrahlaufnahmen zu den Inzidenzwinkeln und damit zu den Netzebenen gelangt.)

Für die Berechnung der Lage der Debye-Scherrer-Ringe aus den Angaben der Strukturtafeln geht man aus von der sogenannten quadratischen Form, die für jede Netzebene mit den Indizes (hkl) den Netzebenenabstand d liefert, wenn die Kantenlänge a, b, c und die Kantenwinkel α , β , γ der Elementarzelle des Gitters bekannt sind. Für das orthohexagonale System, das nach dem orthorhombischen System indiziert wird, lautet die quadratische Form:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ersetzt man in dieser Gleichung den Netzebenenabstand d durch die Einführung der Bragg'schen Reflexionsbedingung

$$2 d \sin \Theta = n \cdot \lambda,$$

durch den Inzidenzwinkel Θ und die Wellenlänge λ , so ergibt sich:

$$\sin^2 \Theta = \frac{n^2 \cdot \lambda^2}{4} \cdot \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

Statt mit der Ordnungszahl n zu rechnen, ist es einfacher, die Indizes (hkl) mit dem Faktor n zu multiplizieren. Die Reflexion n-ter Ordnung an der Ebene (hkl) wird dann als Reflexion erster Ordnung an der Ebene (nh, nk, nl) bezeichnet.

Die Gleichung geht dann über in:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left[\left(\frac{n \cdot h}{a} \right)^2 + \left(\frac{n \cdot k}{b} \right)^2 + \left(\frac{n \cdot l}{c} \right)^2 \right]$$

Kristallographisch sind die Flächen (nh, nk, nl) und (hkl) identisch, da je das Verhältnis der Achsenabschnitte, durch das die Stellung der Fläche bestimmt wird durch Multiplikation mit einem Faktor sich nicht ändert. Es liefert also bereits die Gleichung (Lit. 10)

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

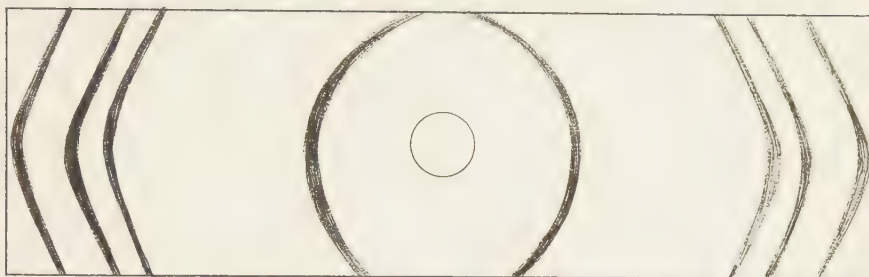


Abb. 7 Rückstrahlaufnahme von Pressgraphit

Tabelle 3

Abstand ϕ [mm] zusammengehöriger Linien	Int geschätzt	$\frac{\phi}{2}$	$180 - \frac{\phi}{2}$	$\theta =$ $\frac{180 - \phi/2}{2}$	Netzebene
50.10	s st	25.05	154.95	77.50	(206)
120.70	s. st.	60.35	119.65	59.80	(006)
133.40	s st	66.70	113.30	56.65	(022)
155.00	s. st.	77.50	102.50	51.25	(020)

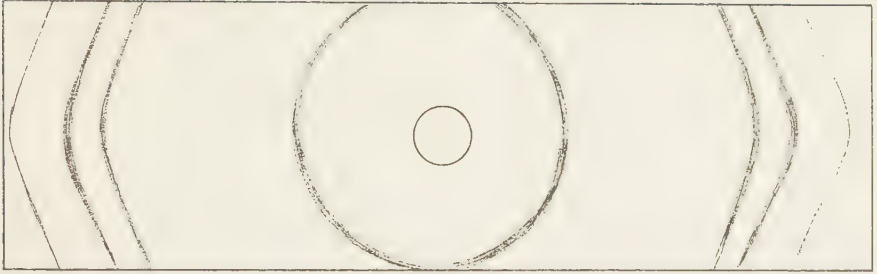


Abb. 8 Rückstrahlaufnahme von karburiertem Pressgraphit

Tabelle 4

Abstand ϕ [mm] zusammengehöriger Linien	Int.	$\frac{\phi}{2}$	$180 - \frac{\phi}{2}$	$\vartheta = \frac{180 - \phi/2}{2}$	Netzebene
50,35	s. st.	25 18	154.82	77.41	(206)
120.90	s. st.	60.45	119.55	59.77	(006)
134.20	s. st.	67.10	112.90	56.45	(022)
155.30	s. st.	77.70	102.30	51.15	(020)

sämtliche möglichen Reflexionen des orthorhombischen Gitters.

Bei Indizierung nach dem hexagonalen System muss man die quadratische Form

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} \cdot l^2$$

verwenden, aber mit dieser lassen sich auch nicht alle Linien eindeutig erklären. Diese Schwierigkeit wird in vielen Literaturangaben dadurch umgangen, dass bei Debye-Scherrer-Aufnahmen nur die Basis-Reflexe (001) indiziert sind, und diese Indizierung ist ja gleichartig im hexagonalen und orthorhombischen System, wie man durch Vergleich der $\sin^2 \Theta$ -Formeln erkennt.

Diese vereinfachte Indizierung wird begünstigt durch die Ähnlichkeit des Aufbaues zwischen Graphit und den aromatischen Verbindungen. Betrachtet man nämlich die Röntgenbilder des graphitischen Kohlenstoffes mit sinkender Kristallgrösse, so fällt zunächst die Verbreiterung der Interferenzen auf, die im wesentlichen auf die kleineren Ausmasse der Kristalle zurückzuführen ist. Und wie eigene Untersuchungen ergaben, zeigte sich hierbei, dass viele Interferenzen unsichtbar werden, (s. a. Lit. 11, 12, 13) die im grobkristallinen Graphit intensiv sind, wie z. B. (206) und (022), während andere Interferenzen, wie (002) und (020) intensiv erhalten bleiben. Tatsächlich fallen also bei den feinkristallinen Kohlenstoffen alle Interferenzen weg, deren Netzebenen schräg zu den Basisebenen verlaufen, also sogen. (hkl)-Interferenzen. In der Abb. 9 wird als Beispiel hierfür eine Debye-Scherrer-Aufnahme von feinkörniger Aktivkohle gezeigt. Diese wurde nach sorgfältigem Zerreiben in einer Reibschale in ein Mark-Röhrchen gefüllt und 1½ Stunden bei 45 kV Spannung und 13 mA Röhrenstrom im Kristalloflex II aufgenommen.

Die Erklärung für das Verschwinden der Pyramidenreflexe liegt wohl darin, dass mit sinkender Kristallgrösse eine immer stärker werdende Desorientierung der Schichtebenen in Richtung der Schichtachsen a und b zueinander erfolgt. Bei den feinkristallinen Kohlenstoffen muss man den Graphitkristall nach TRENDLENBURG (Lit. 14) schliesslich nur noch als ein Paket aus parallelen und in ungefähr gleichem Abstand übereinandergelagerten Schichtebenen annehmen. Jede Schichtebene gibt für sich die Kreuzgitterinterferenzen (20), (02) usw. die im Glanzwinkel dem (200), (020) usw. entsprechen. Das Paket als Ganzes gibt dazu wie der grosse Graphitkristall die (001)-Interferenzen, die nach wie vor durch die parallele Folge der Schichtebenen übereinander erzeugt werden.

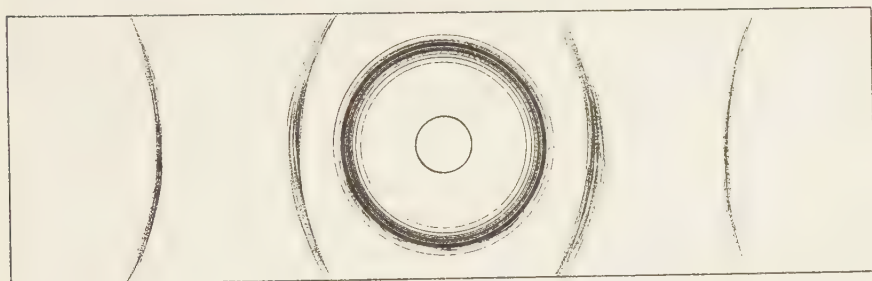


Abb. 9 Debye-Scherrer-Aufnahme von feinkörniger Aktivkohle

Tabelle 5

ϕ [mm]	$\frac{\phi}{2} = \Theta$	Netzebene
31.4	15.7	(002)
55.3	27.65	(200)
106.5	53.25	(020)

Nach U. HOFMANN (Lit. 1) wird diese Unregelmässigkeit dadurch bewiesen, dass bei Kohlenstoffen mittlerer Kristallgrösse, wie dem aus CO an Eisen bei 550° C dargestellten russartigen Kohlenoxydkohlenstoff, die Interferenzen (201) und (022) (hexagonale Indizierung) mit sehr grosser Halbwertsbreite auftreten und dass das Verhältnis dieser Halbwertsbreiten gut mit der Berechnung übereinstimmt, wenn man annimmt, dass die Desorientierung den Kristall in einzelne noch übereinanderliegende in sich regelmässig gebaute Graphitplatten von z. B. 10 [Å] Dicke unterteilt hat.

Die Desorientierung verrückt also bei diesen Zwischenstufen im Graphitkristall nur Platten aus mehreren Schichtebenen gegeneinander, während sie bei den kleinsten Graphitkristallen alle Schichtebenen gegeneinander verschiebt. Mit dieser Annahme erhielt U. HOFMANN (Lit. 1) aus der Berechnung das richtige Verhältnis der Halbwertsbreite von (201) und (022).

Eine Andeutung für die Desorientierung der Schichtebenen ist schon beim grobkristallinen Ceylon-Graphit zu finden, da die höheren (hkl)-Interferenzen wie (203), (207) und (006) weniger intensiv erscheinen als die Rechnung verlangt, was auf eine beginnende Verbreiterung zurückgeführt werden kann.

Durch Aufnahmen mit hoher Auflösung konnten an vielen Graphiten (201)- und (401)-Interferenzen festgestellt werden, die zu einem rhomboedrischen Gitter mit um die Hälfte grösserer c-Achse gehören.

In dem gebräuchlichen hexagonalen Gitter des Graphits misst die c-Achse 6.69 [Å] gleich dem doppelten Schichtebenenabstand. Jede zweite Schichtebene ist um $\frac{1}{3} a$ gegen die erste Schichtebene verschoben. Im rhomboedrischen Gitter (Lit. 15) misst die c-Achse 10.04 [Å] gleich dem 3fachen Schichtebenenabstand. Die Schichtebenen folgen mit einer Verschiebung von $\frac{1}{3} a$, $\frac{2}{3} a$ und $\frac{3}{3} a$ aufeinander. — Die rhomboedrische Modifikation (Lit. 18, 16, 17) ist noch nicht rein erhalten worden, ist aber häufig der hexagonalen Modifikation beigemischt. Bei dem geringen gittermässigen Unterschied ist nicht anzunehmen, dass die Eigenschaften der beiden Modifikationen beachtenswert verschieden sind. In der Röntgengichte lassen sich bis jetzt keine Unterschiede erkennen. Es ist deshalb denkbar, dass im selben Kristallgitter beide Strukturen übereinander folgen. Ein Wechsel der beiden Strukturen im selben Kristall kann also nicht das Verschwinden der (hkl)-Interferenzen bei den feinkristallinen Kohlenstoffen erklären. R. GLOCKER (Lit. 19) hat einmal darauf hingewiesen, dass der Begriff amorph einer Neufassung bedarf, da auch Gläser und Flüssigkeiten nicht vollkommen regellos gebaut sind, sondern in kleinsten Bereichen eine regelmässige Atomanordnung besitzen können (z. B. SiO_4 Tetraeder im Glas und die tetraedrische Molekülanordnung im Wasser). Nach GLOCKER wird der Begriff amorph besser so definiert, dass er alle Strukturen umfassen soll, die nicht durch periodische Wiederholungen einer Struktureinheit dargestellt werden können. Bei den

feinkristallinen Kohlenstoffen gilt die periodische Regelmässigkeit nur noch für die 2 Richtungen längs der Schichtebenen, während sie in der 3. Richtung senkrecht dazu gestört ist. Und in Fortführung dieser Theorie nimmt U. HOFMANN (Lit. 20) deshalb an, dass die Graphitkeime der Kohlen im allmählichen Übergang aus organischen Verbindungen entstanden sind dadurch, dass sich immer regelmässiger und grössere Sechsecknetze in dem organischen Material bildeten. Und hier befindet man sich bereits bei der lückenlos genetischen Reihe:

humusartige Substanzen, Kohlen, Koks, Graphit,
die sowohl U. HOFMANN als auch W. J. DANILOW u. A. M. SUBKOW (Lit. 21) als vorhanden ansehen.

Vergleicht man bei einer Debye-Scherrer Aufnahme von Pressgraphit (Abb. 5, Tab. 1) die Inzidenzwinkel mit denen einer Rückstrahlaufnahme von Pressgraphit (Abb. 7, Tab. 3), so erkennt man, dass bei der Rückstrahlaufnahme die Linie, die zum Inzidenzwinkel $\Theta \approx 66.8''$ gehört, nur ganz schwach auftritt, während sie bei der Debye-Scherrer-Aufnahme eine mittlere Intensität besitzt. Diese Linie gehört zu der rhomboedrischen Modifikation des Graphits und besitzt in der rhomboedrischen Indizierung das Indicestripel (201).

IV. Versuch zur Einlagerung von Benzol in fein- und grobkörnige Aktivkohle und in Graphit

Als nächstes wurde die Einlagerung von Benzol in Kohlenstoff (Lit. 22) untersucht. Verwendet wurde feinkörnige und grobkörnige Aktivkohle sowie Graphit, die in einer Benzoldampf-atmosphäre langsam bis 300°C erwärmt wurden. Ein Vergleich zwischen behandelter und nicht behandelter Aktivkohle lässt keinen Unterschied in dem Abstand zugehöriger Interferenzlinien erkennen. Lediglich die Intensität ist bei behandelter Aktivkohle bei gleicher Belichtungsdauer etwas grösser als bei unbehandelter. Es wäre nämlich durchaus möglich, dass sich der Benzolring dem Graphitring wegen der genetischen Verwandtschaft an- oder überlagert. Dies ist aber nicht der Fall.

Während bei der Debye-Scherrer Aufnahme von feinkörniger Aktivkohle (Abb. 9) nur 3 Linien auftraten, sind bei der grobkörnigen Aktivkohle zusätzliche Interferenzringe sichtbar, wie man aus Abb. 10 ersieht.

Aus Kontrollmessungen geht jedoch hervor, dass auch grobkörnige Aktivkohle dasselbe Interferenzlinienbild liefert wie feinkörnige Aktivkohle, wenn man sie 1 Stunde lang in 10% HCl kocht, abfiltriert, auswäscht und anschliessend im Trockenschrank trocknet. Die zusätzlichen Interferenzringe rühren also von einer Verunreinigung her. Abb. 11 zeigt eine Debye-Scherrer Aufnahme von so behan-

delter, gereinigter grobkörniger Aktivkohle. Die Aufnahmedauer betrug bei den Aufnahmen 10 und 11 je $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 45 kV Spannung und 14 mA Röhrenstrom.

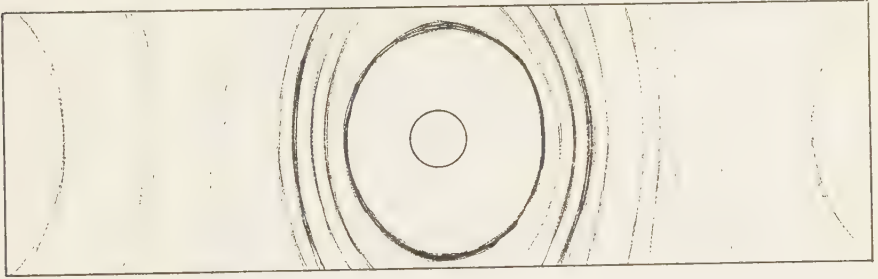


Abb. 10 grobkörnige Aktivkohle

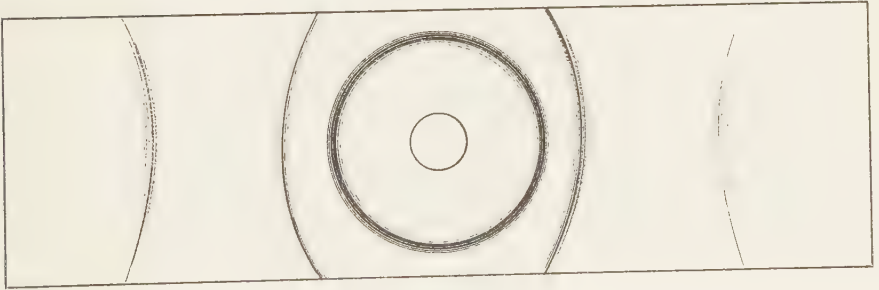


Abb. 11 grobkörnige Aktivkohle gereinigt

Zum Beweis der Verunreinigung von grobkörniger Aktivkohle mag ausserdem angeführt werden, dass man das gleiche Interferenzlinienbild wie die Debye-Scherrer Aufnahme Abb. 11 auch dann erhält, wenn man grobkörnige Aktivkohle 5 Stunden lang bei 450 C im Chlorstrom behandelt. Die nächste Abb. 12 zeigt eine Debye-Scherrer-Aufnahme der so im Chlorstrom behandelten grobkörnigen Aktivkohle. Fest steht, dass sich hierbei kein Chlorgraphit gebildet hat

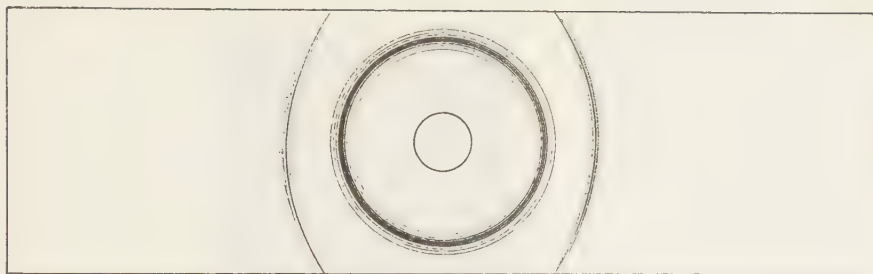


Abb. 12 grobkörnige Aktivkohle mit Chlor behandelt

Das Präparat wurde im Mark-Röhrchen aufgenommen bei 45 kV Spannung und 14 mA Röhrenstrom. Die Belichtungszeit betrug $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Anschliessend wurde noch die Einlagerung von Benzol in Graphit untersucht. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung ist in Abb. 13 (s. Tafel 2) dargestellt,

Auch hierbei änderte sich die Anzahl der Reflexionsringe sowie deren Ringdurchmesser nicht: es fällt jedoch auf, dass die Interferenzlinien bei gleicher Belichtungszeit eine sehr viel grössere Intensität aufweisen als bei gewöhnlichem Pressgraphit. Dies ist nicht rein zufällig. Wir haben es hier mit einer Regenerierung des Gitters zu tun. Benzol scheidet Kohlenstoff ab. Dieser kristallisiert auf Graphitkristallen und erzeugt dadurch grössere Gitterbereiche, die bei gleichen Versuchsbedingungen zu einer stärkeren Intensität der Linien führen.

V. Chlorierung von Graphit

Aus Literaturangaben von R. JUZA u. Mitarbeitern (Lit. 26) war zu entnehmen, dass Chlor auf Graphit nicht ohne weiteres einwirkt. Dies ist umso merkwürdiger, als Fluor mit Graphit sehr heftig reagiert und Brom langsam. Brom lagert sich bereits bei Zimmertemperatur zwischen die Netzebenen des Graphits ein.

Nachdem es sich als unmöglich erwies, Chlorgraphit durch Chlorierung von Graphit bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 100 °C und 800 °C experimentell herzustellen, wurde der Umweg über den Bromgraphit beschritten.

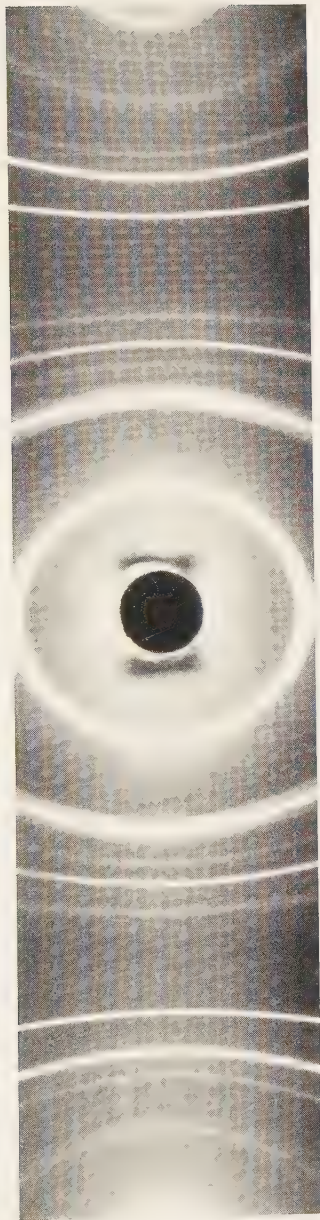


Abb. 13

Um Bromgraphit herzustellen, wurden ca. 2 g Pressgraphit in einer Achat-schale fein zerrieben und über Nacht im Exsikkator über einer Abdampfschale, die mit elementarem Brom gefüllt war, aufbewahrt. Nach Beendigung des Versuchs zeigte der geriebene Graphit eine deutliche Aufblähung und hatte auch äusserlich ein schwarz-glänzendes metallisches Aussehen bekommen. Nach dem Herausnehmen aus dem Exsikkator wurde der zur Feinstrukturbestimmung vorgesehene Substanzteil unverzüglich in ein Mark-Röhrchen gefüllt und nach beendetem sorgfältigem Stopfen darin eingeschmolzen. Abb. 14 zeigt die Debye-Scherrer-Aufnahme von Bromgraphit.

Der andere Teil des Graphits, der in einem Wägegläschen über Nacht im Exsikkator stand, wurde gleich nach dem Herausnehmen gewogen und die Gewichtszunahme festgestellt. Die Bromaufnahme geht zuerst sehr schnell vor sich, wie man an der schwarzglänzenden Farbe erkennt. Als Endwert der Bromaufnahme wurden 0.82 - 0.84 g Brom auf 1 g C gemessen, was ungefähr 1 Brom-Atom : 7.9-8.1 C-Atomen entspricht. Unter Zugrundelegung der (001)-Interferenzen, aus denen sich als kleinster Wert für die Identitätsperiode in Richtung der c-Achse 10.4 [Å] errechnet gegenüber 6.9 [Å] in gewöhnlichem Graphit und der Tatsache, dass nach U. HOFMANN (Lit. 9) die Sechseckgestalt der ebenen Graphit blättchen durch die Aufnahme von Brom nicht verändert wird, während senkrecht zu den Blättchenebenen, also in Richtung der c-Achse, eine Volumenvergrößerung stattfindet, muss man annehmen, dass das Brom zwischen die unverändert gebliebenen Schichtebenen unter Vergrößerung des Schichtebenenabstandes in den Graphit eingetreten ist.

Wie man aus der Abb. 14 erkennt, ist beim Bromgraphit die (004)-Interferenz, die bei den gewöhnlichen Graphitaufnahmen stark in Erscheinung tritt, nun nicht mehr erkennbar. Die Interferenzlinie müsste einen Ringdurchmesser von 44.6 mm besitzen, wie man durch Einsetzen der Werte in die Formel

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2$$

erkennt. Diese Tatsache wird von W. RÜDORFF (Lit. 2) am besten durch die Strukturannahme gedeutet, dass jede zweite Schichtenlücke des Graphits durch eine eingelagerte Bromschicht auf 7 [Å] erweitert worden ist. Diese Struktur steht in bester Übereinstimmung mit den mikroskopisch gemessenen Volumenvergrößerungen von Graphiteinkristallen (Lit. 23).

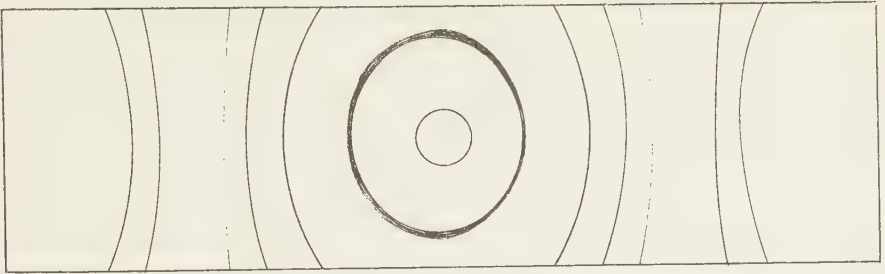


Abb. 14 Bromgraphit

Tabelle 6

Int. geschätzt	Ringdurchmesser in mm = ϕ	Inzidenz- winkel Θ
s. st.	34.0	17.0
s.	54.3	27.15
m	57.2	28.6
st.	63.8	31.9
s. s	77.8	38.9
st.	103.8	51.9
st.	113.8	56.9
m.	153.8	76.9

VI. Versuch zur Darstellung von Chlorgraphit durch Chlorierung von Bromgraphit

Um Chlorgraphit herzustellen wurde eine weitere Probe des hergestellten Bromgraphits (siehe oben) nach dem Herausnehmen aus dem Exsikkator in der weiter unten in Abb. 18 beschriebenen Apparatur 4 Stunden bei 450 °C mit Chlor behandelt und die erhaltene Substanz röntgenographisch untersucht. Wie die Abb. 15 zeigt, sind die Netzebenenreflexe zahlreicher geworden. Ein Vergleich mit Abb. 14 und Tabelle 6 zeigt, dass alle Netzebenenreflexe, die mit der orthorhombischen Indizierung des reinen Graphits in Einklang stehen, nun wieder auftreten. Lediglich die Linien 3 und 5 von Tabelle I (Abb. 5) mit starker Intensität, die ausschliesslich der rhomboedrigen Konfiguration angehören, sind nun nicht mehr vorhanden. Dagegen sind alle anderen Reflexe, die beim Bromgraphit fehlten, nun wieder aufgetaucht. Es hat den Anschein, als ob durch die Chlorierung das Brom entfernt worden ist. Ausserdem hat sich die rhomboedrische Modifikation des Graphits in die zum Teil schon früher vorhandene hexagonale Modifikation umgewandelt.

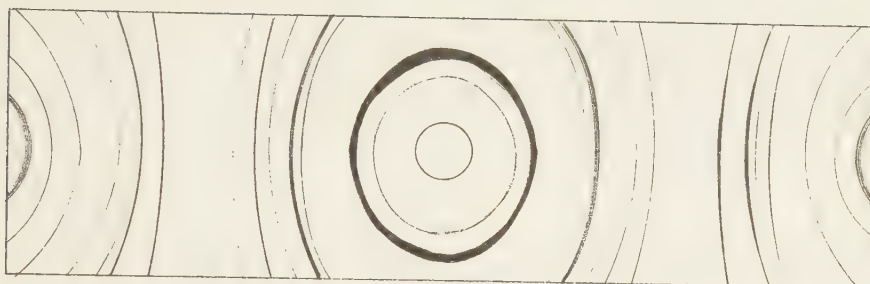


Abb. 15 Bromgraphit chloriert

Tabelle 7

Reihenfolge der Linien	Int. geschätzt	Ringdurchmesser in mm = ϕ	Inzidenz- winkel Θ	Netzebene orthorhomb.
1	s. s.	26.7	13.35	
2	s. st.	33.5	16.75	(002)
3	st.	53.8	26.9	(200)
4	s. st.	56.8	28.4	(111)
5	s.	65.0	32.5	(202)
6	st.	70.4	35.2	(004)
7	m	77.5	38.75	(113)
8	s. st.	103.6	51.8	(020)
9	s. st.	113.7	56.85	(022)
10	m.	119.7	59.85	(006)
11	s. s.	130.2	65.1	(400)
12	m	133.4	66.7	(401)
13	s. st.	154.5	77.25	(206)

VII Darstellung von Chlorgraphit mittels FeCl_3 -Graphit

Im folgenden Teil der Arbeit soll nun die Einwirkung von Chlor auf Graphit in Gegenwart eines Katalysators beschrieben werden. Auf Grund von verschiedenen Arbeiten von U. HOFMANN u. W. RÜDORFF (Lit. 25) schien hierfür FeCl_3 am besten geeignet, nachdem sich FeCl_3 bei geeigneten Versuchsbedingungen gut und regelmässig in das Kristallgitter des Graphits einlagern lässt.

a) Darstellung von FeCl_3 -Graphit.

In einem Glasrohr von etwa 2 cm Durchmesser, an dessen einem Ende sich 0,5-1,0 g Graphit befanden, wurden 2-3 g FeCl_3 , das vorher aus Blumendraht und gut getrocknetem Chlor hergestellt wurde, auf den Graphit sublimiert. Das Rohr mit den beiden Substanzen wurde an den Enden zugeschmolzen und etwa 48 Stunden in einem elektrischen Rohröfen auf über 200 °C erhitzt. Sodann wurde das Rohrende, in dem sich der Graphit befand, aus dem Ofen herausgezogen und das Präparat bei der gleichen Versuchstemperatur so lange weiter erhitzt, bis die Substanz vollkommen homogen aussah und keine merkliche Zunahme des Sublimats in dem herausragenden Teil des Rohres mehr zu erkennen war. Anschließend wurde das homogene Produkt bis zum Verschwinden der Fe^{3+} -Ionen-Reaktion mit verd. HCl ausgewaschen. Abb. 16 zeigt eine Aufnahme von reinem FeCl_3 und zum Vergleich dazu wird in Abb. 17 eine Debye-Scherrer-Aufnahme von FeCl_3 -Graphit gebracht. Die Interferenzdaten zur Abb. 17 sind in der Tabelle 8 wiedergegeben.

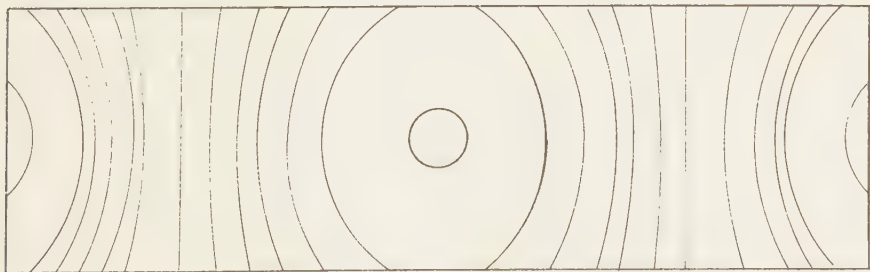


Abb. 16 FeCl_3

Um FeCl_3 röntgenographisch aufnehmen zu können, muss man darauf achten, dass das grünlich aussehende, stark hygroskopische FeCl_3 möglichst schnell nach seiner Herstellung in ein Mark-Röhrchen gefüllt und darin eingeschlossen wird.

Die Aufnahmedauer betrug $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 45 kV Spannung und 14 mA Röhrenstrom.

Reines FeCl_3 besitzt eine rhomboedrische Konfiguration mit den Gitterdaten:

$$a = 6.69 [\text{\AA}]$$

$$\alpha = 52^\circ 30'$$

Tabelle 8

Int. geschätzt	Ringdurchmesser in mm = ϕ	Inzidenz- Winkel Θ
s. s.	21.4	10.7
s. st.	33.8	16.9
s. s.	42.6	21.3
s. s.	45.5	22.75
s.	54.3	27.15
st.	57.2	28.6
st.	66.8	33.4
m.	70.7	35.35
st.	103.9	51.9
st.	113.9	56.9
s. s.	119.8	59.9
s. s.	133.4	66.7
st.	154.5	77.2

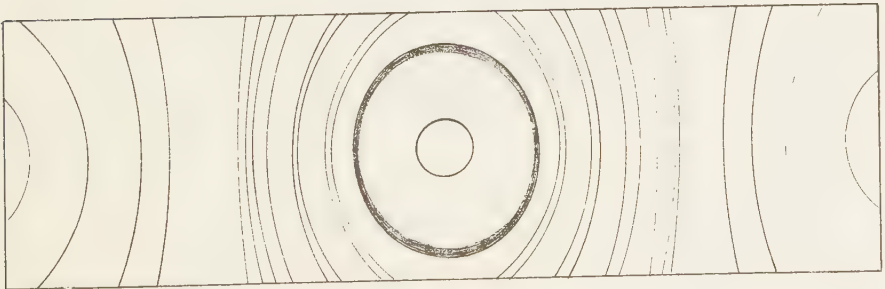
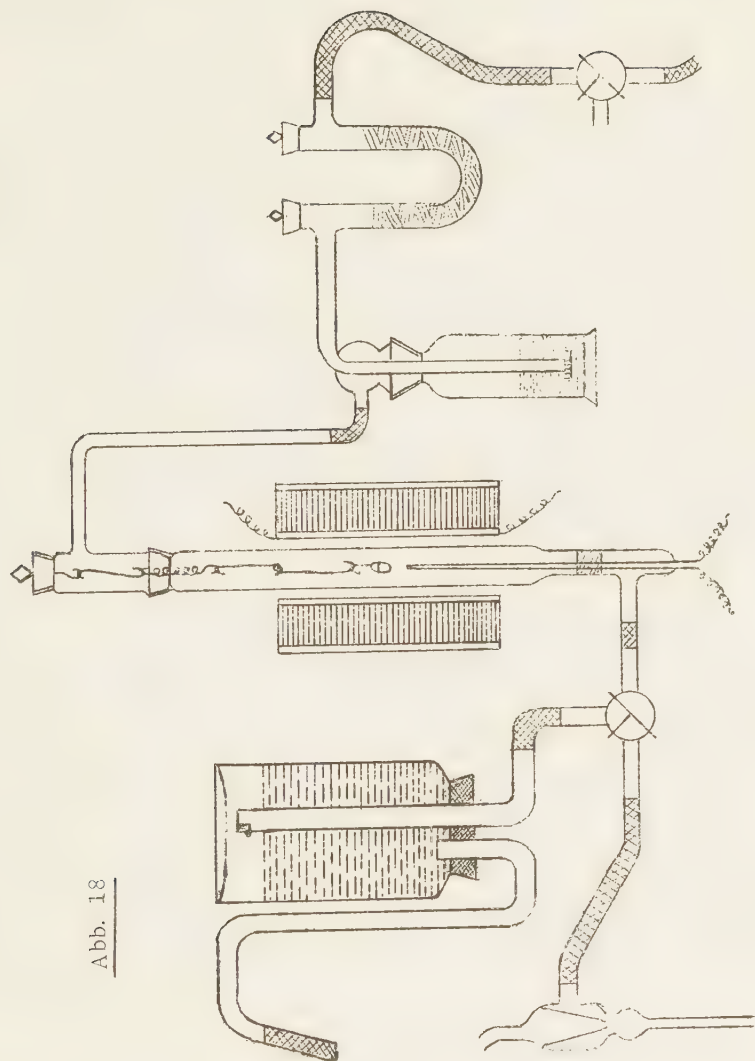


Abb. 17 FeCl_3 -Graphit

Abb. 18



Dieser so gewonnene FeCl_3 -Graphit (Abb. 17, Tab. 8) wird dann in einer Versuchsreihe bei verschiedenen Temperaturen chloriert und die erhaltenen Substanzen mittels Debye-Scherrer-Aufnahme untersucht. Die Chlorierung wurde bei Atmosphärendruck bei folgenden Temperaturen durchgeführt:

100°C 200°C 300°C 600°C

Wie die Abb. 18 zeigt, wird das Chlor zuerst in einem U-Rohr mit Natronkalk getrocknet und dann in eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure eingeleitet, die ebenfalls der Trocknung des Cl_2 dient und zudem eine Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit erlaubt. Von hier aus gelangt dann das trockene Chlorgas in den eigentlichen Reaktionsraum. Dieser besteht aus einem Rohr von Jenaer Glas, das sich in einem elektrischen Ofen befindet. Am unteren Ende ist zur Ableitung des Chlors ein T-Glasstück angebracht, durch das von unten her ein Thermoelement bis zur Mitte des Reaktionsraumes führt. Über einen Dreiweghahn gelangt das überschüssige Chlor in einen Gasometer. Mittels einer Wasserstrahlpumpe kann nach beendeter Reaktion sowohl der Gasometer entleert als auch neu mit Wasser gefüllt werden. Die eingewogene Graphitprobe befindet sich in einem Glasschälchen, das am oberen Ende des Glasrohres aufgehängt ist.

Da die Chlorierungstemperatur bei den angegebenen Versuchen ohne Einfluss blieb, möge eine Aufnahme (Abb. 19, Tab. 9) stellvertretend für alle Aufnahmen abgebildet werden.

Wie beim chlorierten Bromgraphit so fehlen auch beim chlorierten FeCl_3 -Graphit die zum rhomboedrischen Kristallsystem gehörenden Reflexlinien; letztere treten sowohl beim unbehandelten Pressgraphit als auch bei Pressgraphit, der bei erhöhter Temperatur im Chlorstrom behandelt worden ist, immer auf. Eine Chlorierung des FeCl_3 -Graphits, wobei das FeCl_3 als Katalysator wirkte, bewirkt also eine Umwandlung des rhomboedrischen Anteils am Graphitgitter in die bereits zum Teil schon vorhandene hexagonale Modifikation. Eine Chlorbestimmung mit einer Mischung von Natriumperoxyd und Äthylenglykol durch Aufschluss in der Wurzschmittbombe hat in dem Endprodukt einen Chlorgehalt von 3,9% ergeben. Wir haben es hier also sicher mit einem chlorierten Graphit zu tun, wobei man annehmen darf, dass sich das Chlor in die hexagonale Gitterform eingelagert hat.

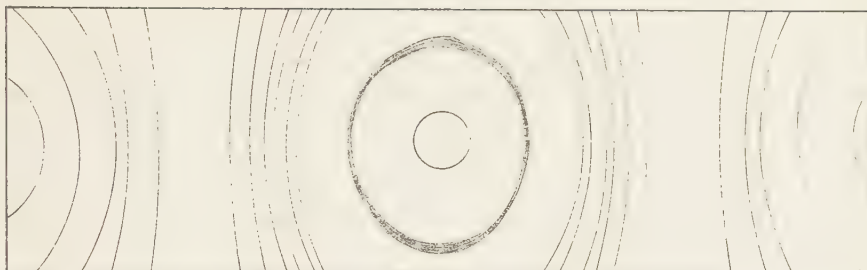


Abb. 19 FeCl_3 -Graphit chloriert

Tabelle 9

Reihenfolge der Linien	Int., geschätzt	Ringdurchmesser in mm = ϕ	Inzidenz- Winkel Θ	Netzebene orthohex.
1	s. st.	33,5	16,75	(002)
2	m.	53,8	26,90	(200)
3	st.	56,7	28,35	(111)
4	st.	70,5	35,25	(004)
5	s. s.	77,6	38,80	(113)
6	s. st.	103,6	51,80	(020)
7	s. st.	113,6	56,80	(022)
8	s.	119,7	59,85	(006)
9	s. s.	133,7	66,85	(401)
10	st.	154,2	77,10	(206)

VIII. Darstellung von Chlorgraphit unter Verwendung von Eisendraht als Katalysator

In einem weiteren Versuch wurde der Graphit in der oben beschriebenen Apparatur Abb. 18 in Gegenwart von Eisendraht chloriert. Die Anordnung war hier so getroffen, dass das Chlor, bevor es zum Graphit gelangte, über den Eisendraht strömte. Zu diesem Zweck wurde der Eisendraht in dem Reaktionsrohr über dem Graphit angebracht. Nachdem das Reaktionsrohr auf 400°C erwärmt worden war, wurde der Graphit in Gegenwart des Eisens 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 400°C chloriert. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Graphit sofort in ein Mark-Röhrchen gestopft, und die hiervon gewonnene Aufnahme bringt die Abb. 20. Es zeigte sich auch hierbei, dass von den 4 starken Interferenzringen Nr. 2, 3, 4 und 5 der Tabelle 1 nur mehr 2 Interferenzringe übriggeblieben sind. Es sind dies die Linien 3 und 4 in Tabelle 10.

Man erkennt daraus, dass auch hier die zum rhomboedrischen Kristallsystem gehörenden Reflexlinien fehlen, also eine Umwandlung des rhomboedrischen Anteils am Graphitgitter in die zum Teil schon vorhandene hexagonale Modifikation stattgefunden hat. Diese Tatsache kann man in der Weise deuten, dass auch hier wiederum chlorierter Graphit entstanden ist.

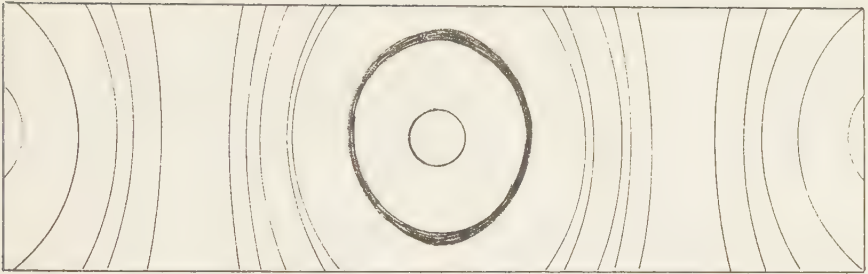


Abb. 20 Graphit in Gegenwart von Fe chloriert

Tabelle 10

Graphit in Gegenwart von Fe chloriert

Reihenfolge der Linien	Int. geschätzt	Ringdurchmesser in mm = ϕ	Inzidenz- Winkel Θ	Netzebene orthohex.
1	s. st.	33.6	16.80	(002)
2	m.	54.20	27.10	(200)
3	s. st.	57.10	28.55	(111)
4	m.	71.00	35.50	(004)
5	s. s.	78.00	39.00	(113)
6	s. st.	103.80	51.90	(020)
7	s. st.	113.80	56.90	(022)
8	s. s.	119.80	59.90	(006)
9	m.	133.60	66.80	(401)
10	s. st.	154.50	77.25	(206)

IX. Darstellung von Chlorgraphit durch Chlorierung von Graphit
in Gegenwart von FeCl_3

Als dann wurde die Frage untersucht, ob sich Graphit auch ohne Tempern mit FeCl_3 in sogenannten Chlorgraphit überführen lässt. Dazu wurde Graphit zusammen mit FeCl_3 in einem waagrechten Reaktionsrohr zusammen erwärmt und gleichzeitig Chlor über die beiden Substanzen streichen gelassen. Die Ausführung des Versuches erfolgte in der Apparatur der Abb. 21.

3 g FeCl_3 und ca. 1 g Pressgraphit wurden in 90 Minuten auf 400°C erhitzt, wobei das FeCl_3 verdampfte und sich an den kälteren Teilen der Apparatur niederschlug. Eine gewisse Menge sublimierte auch auf den Graphit. Dann wurde Chlor bei konstant gehaltener Temperatur von 400°C $3\frac{1}{2}$ Stunden darübergeleitet und nach Abkühlung des Ofens der Graphit herausgenommen und in ein Mark-Röhrchen gestopft. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung ist in Abb. 22 (s. Tafel 3) und Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11

Reihenfolge der Linien	Int. geschätzt	Ringdurchmesser in mm = ϕ	Inzidenz- Winkel Θ	Netzebene orthohex.
1	s.	30.80	15.40	$(002)_{K\beta}$
2	s. st.	33.60	16.80	(002)
3	s.	51.30	25.65	$(111)_{K\beta}$
4	s. st.	53.90	26.95	$(200)_{\beta}$
5	s. st.	57.00	28.50	(111)
6	m.	65.10	32.55	(202)
7	st.	71.00	35.50	(004)
8	m.	77.80	38.90	(113)
9	s.	91.20	45.60	$(020)_{K\beta}$
10	s.	98.70	49.35	$(022)_{K\beta}$
11	s. st.	103.80	51.90	(020)
12	s. st.	113.80	56.90	(022)
13	s.	119.80	59.90	(006)
14	s.	130.60	65.30	(220)
15	m.	133.70	66.85	(401)
16	s. st.	154.40	77.20	(206)

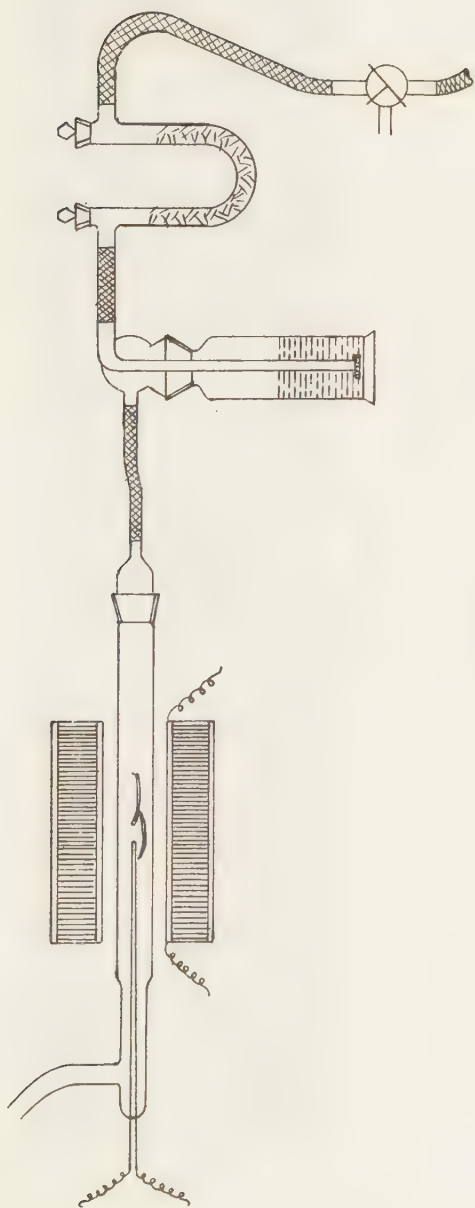


Abb. 21

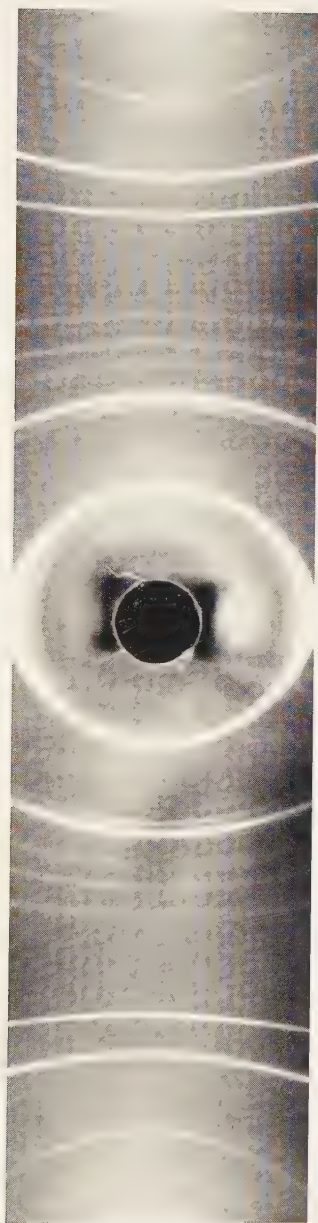


Abb. 22

Wie man aus der Tabelle 11 ersieht, fehlen auch in diesem Falle wie in den Abschnitten VI, VII und VIII die zum rhomboedriscen Kristallsystem gehörenden Reflexlinien. Von den 4 starken Interferenzringen Nr. 2, 3, 4 und 5 der Tabelle 1 (reiner Graphit) sind, wie schon in den vorhergehenden Versuchen, nur mehr 2 Interferenzringe übriggeblieben. Man kann also folgern, dass auch hier eine Umwandlung des rhomboedriscen Anteils am Graphitgitter in die bereits zum Teil schon vorhandene hexagonale Modifikation stattgefunden hat. Daraus ergibt sich wie oben der Schluss, dass wiederum Chlor aufgenommen wurde und Chlorgraphit entstanden ist.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Einwirkung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf Pressgraphit bei erhöhter Temperatur untersucht. Röntgenographisch konnte hierbei keine Veränderung festgestellt werden.

Leitet man Benzoldampf bei 200° C und Atmosphärendruck über fein pulverisierten Graphit, so zeigt das Debye-Scherrer-Diagramm des röntgenographisch untersuchten Reaktionsproduktes gegenüber dem Ausgangsprodukt verstärkte Intensität der Reflexionslinien. Daraus ist zu schliessen, dass der aus dem Benzol abgeschiedene Kohlenstoff das Graphitgitter regeneriert.

Bei Temperaturen zwischen 20° C und 600° C und bei Atmosphärendruck tritt eine Einwirkung von Chlor auf feinkörnige und grobkörnige Aktivkohle sowie auf Graphit nicht ein. Im Gegensatz hierzu verläuft die Chlorierung von Graphit in Gegenwart von FeCl_3 als Katalysator erfolgreich.

Durch röntgenographische Untersuchungen von chloriertem Bromgraphit konnte festgestellt werden, dass alle Netzebenenreflexe des hexagonalen Gitters auftreten und dass das Brom verdrängt wird. Bei dieser Chlorierung wird der rhomboedrische Graphit, der dem hexagonalen Gitter bis zu etwa 20% je nach Vorkommen beigemengt ist, in die bereits zum Teil vorhandene hexagonale Modifikation umgewandelt.

Nach dem Verfahren von W. RÜDORFF wurde FeCl_3 -Graphit hergestellt. Dieser wurde bei Atmosphärendruck und 300° C chloriert. Nach der Chlorierung fehlten auf der Debye-Scherrer-Aufnahme die zum rhomboedrischen Kristallsystem gehörenden Reflexionslinien. Daraus ist zu schliessen, dass der rhomboedrische Anteil des Graphits in die bereits zum Teil vorhandene hexagonale Modifikation umgewandelt wurde. Die Chlorierung ergab in dem Endprodukt einen Chlorgehalt von 3.9%. Man kann annehmen, dass sich das Chlor in die hexagonale Modifikation eingelagert hat.

Bei Verwendung von Eisen als Katalysator kann Chlorgraphit hergestellt werden. Es wandelt sich auch hier wieder die rhomboedrische Modifikation des Graphits in die zum Teil schon vorhandene hexagonale Form um.

Werden FeCl_3 und Graphit in einem Reaktionsrohr zusammen erwärmt und anschliessend bei konstant gehaltener Temperatur chloriert, so entsteht ebenfalls Chlorgraphit. Die Feinstrukturuntersuchung ergab, dass sich der rhomboedrische Anteil am Graphitgitter in die hexagonale Modifikation umgewandelt hat.

Literaturverzeichnis

1. Hofmann, U. , Naturwiss. , 32 (1944) 260
2. Rüdorff, W. , Z. anorg. Chem. 245 (1941) 383
3. Hassel, O. u. H. Mark Z. f. Physik 25 (1924) 317
4. Debye, P. , Physik. Z. 18 (1917) 291
5. Lipson, H. u. A. Proc. Roy. Soc. (London) 181 (1942) 93
R. Stokes,
6. Glocker, R. , Materialprüfung mit Röntgenstrahlen (1949) 169
7. Bijvoet, J. M. , X-Ray Analysis of Crystals, London (1951) 57
N. H. Kolkmeijer
u. C. H. Mac Gillavry
8. Sachs, G. u. J. Weerts Z. f. Physik 60 (1930) 481
9. Hofmann, U. , Erg. exakt. Naturw. 18 (1939) 229
10. Henry, N. F. M. , The Interpretation of X-Ray Diffraction
H. Lipson u. Photographs London 1953 S. 173
W. A. Wooster
11. Ruff, O. , G. Schmidt Z. anorg. Chem. 148 (1925) 313
u. W. Olbrisch
12. Berl, E. , K. Andress, Z. phys. Chem. A bt. A 158 (1932) 273
L. Reinhardt u. W. Herbst
13. Hofmann, U. u. D. Wilm Z. f. Elektrochem. 42 (1936) 504
14. Trendelenburg, F. , Naturwiss. 21 (1933) 173
15. Brunner, J. u. Z. anorg. Chem. 155 (1926) 255
H. Hammerschmid
16. Hofmann, U. u. Z. anorg. Chem. 278 (1955) 58
H. P. Boehm
17. Rüdorff, W. , Z. anorg. Chem. 238 (1938) 1
18. Hofmann, U. , A. Ragoss Z. anorg. Chem. 255 (1947) 195
G. Rüdorff, R. Holst,
W. Ruston, A. Russ u.
G. Ruess
19. Glocker, R. u. Z. f. Elektrochem. 48 (1942) 327
H. Hendus
20. Hofmann, U. , Österr. Chem. Z. 46 (1943) 97
21. Danilow, W. J. u. Ber. Akad. Wiss. UdSSR 82 (1952) 385
A. M. Subkow
22. Fellmann, H. , Monatsbull. d. Schweiz. Ver. von Gas- u.
Wasserfachmännern 20 (1940) 52
23. Thiele, H. , Z. anorg. Chem. 207 (1932) 340
24. Rüdorff, W. u. H. Schulz Z. anorg. Chem. 245 (1940) 121

25. Rüdorff, W. , Österr. Chem. Z. 47 (1944) 172
26. Juza, R. , P. Jönck u. Z. anorg. Chem. 292 (1957) 34
 A. Schmeckenbecher
27. Juza, R. , u. Z. anorg. Chem. 292 (1957) 46
 A. Schmeckenbecher

Lebenslauf

Ich, Kurt Heinz Kirmreuther, wurde am 27. Februar 1926 in Berlin geboren als Sohn des Chemikers und Direktors Dr. phil. Heinrich Kirmreuther und seiner Ehefrau Melanie.

Nach der Volksschule in Stettin besuchte ich von 1936 bis 1938 die Bismarck-Oberrealschule daselbst und von 1938 bis 1942 die Weddigen-Oberrealschule in Berlin-Lichterfelde. Danach war ich als kaufmännischer Lehrling bei der Berlin-Brandenburger Kohlenhandelsgesellschaft in Berlin tätig.

Nach dem Zusammenbruch nahm ich an einem Sonderlehrgang an der Oberschule für Jungen an der Siegfriedstrasse in München 23 zur Erlangung des Abiturs teil. Im Jahre 1947 Beginn des Studiums der Physik und Mathematik an der Universität München. Das Vordiplom legte ich im Jahre 1951 ab.

